

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **61-253397**

(43)Date of publication of application : **11.11.1986**

(51)Int.Cl.

C25D 13/20

C23C 2/06

C23C 28/02

C25D 5/10

(21)Application number : **60-094156**

(71)Applicant : **KAWASAKI STEEL CORP**

(22)Date of filing : **01.05.1985**

(72)Inventor : **KUROKAWA SHIGEO**

HONJO TORU

KATO CHIAKI

YAMATO KOJI

(54) ALLOYED HOT DIP GALVANIZED STEEL SHEET FOR PAINTING BY CATIONIC ELECTRODEPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an alloyed hot dip galvanized steel sheet for painting by cationic electrodeposition for an automobile of a fine finish by forming an Fe-P layer of a specified thickness having a specified P content by plating on at least one side of an alloyed hot dip galvanized steel sheet.

CONSTITUTION: An Fe-P layer having 0.0003W15wt% P content is formed by plating by $\geq 3\text{g/m}^2$ on at least one side of an alloyed hot dip galvanized steel sheet, or an Fe-P layer having 0.0003W15wt% P content is formed by plating by $\geq 0.1\text{g/m}^2$ on at least one side of an alloyed hot dip galvanized steel sheet after the surface roughness R_{ma} is regulated to $\leq 7\mu\text{m}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PAT-NO: JP361253397A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61253397 A

TITLE: ALLOYED HOT DIP GALVANIZED STEEL SHEET FOR PAINTING BY CATIONIC ELECTRODEPOSITION

PUBN-DATE: November 11, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KUROKAWA, SHIGEO

HONJO, TORU

KATO, CHIAKI

YAMATO, KOJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KAWASAKI STEEL CORP

N/A

APPL-NO: JP60094156

APPL-DATE: May 1, 1985

INT-CL (IPC): C25D013/20, C23C002/06, C23C028/02, C25D005/10

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an alloyed hot dip galvanized steel sheet for painting by cationic electrodeposition for an automobile of a fine finish by forming an Fe-P layer of a specified thickness having a specified P content by plating on at least one side of an alloyed hot dip galvanized steel sheet.

CONSTITUTION: An Fe-P layer having $0.0003 \sim 15 \text{ wt\% P}$ content is formed by plating by $\geq 3 \text{ g/m}^2$ on at least one side of an alloyed hot dip galvanized steel sheet, or an Fe-P layer having $0.0003 \sim 15 \text{ wt\% P}$ content is formed by plating by $\geq 0.1 \text{ g/m}^2$ on at least one side of an alloyed hot dip galvanized steel sheet after the surface roughness R_{ma} is regulated to $\leq 7 \mu\text{m}$.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-253397

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月11日

C 25 D 13/20

7141-4K

C 23 C 2/06

6926-4K

28/02

7141-4K

C 25 D 5/10

7325-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 カチオン電着塗装用合金化溶融亜鉛めっき鋼板

⑯ 特 願 昭60-94156

⑰ 出 願 昭60(1985)5月1日

⑱ 発 明 者	黒 川 重 男	千葉市川崎町1番地	川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑱ 発 明 者	本 庄 徹	千葉市川崎町1番地	川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑱ 発 明 者	加 藤 千 昭	千葉市川崎町1番地	川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑱ 発 明 者	大 和 康 二	千葉市川崎町1番地	川崎製鉄株式会社技術研究本部内
⑲ 出 願 人	川崎製鉄株式会社	神戸市中央区北本町通1丁目1番28号	
⑳ 代 理 人	弁理士 渡辺 望 稔	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

カチオン電着塗装用合金化溶融亜鉛めっき鋼板

2. 特許請求の範囲

(1) 合金化溶融亜鉛めっき鋼板の少なくとも一方の面に、P含有率が0.0003~1.5wt%のFe-Pめっき層を3g/m²以上施してなることを特徴とするカチオン電着塗装用合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(2) 表面粗度をR_{max} ≤ 7 μmに調製した合金化溶融亜鉛めっき鋼板の少なくとも一方の面に、P含有率が0.0003~1.5wt%のFe-Pめっき層を0.1g/m²以上施してなることを特徴とするカチオン電着塗装用合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は合金化溶融亜鉛めっき鋼板のカチオン電着塗装時のクレータ発生を防止し、塗装仕上り

性のよい自動車用高耐食性表面処理鋼板に関するものである。

<従来技術とその問題点>

自動車に多用されるプライマー塗装としてのカチオン電着塗装は、電着時に被塗装物表面でカチオン塗料粒子が電析すると同時に、媒体である水の電気分解によりH₂ガスが同時に発生しやすいため、H₂ガスによってすでに電析した塗膜が破壊され、ピンホール状の塗膜欠陥を生ずる。この塗膜欠陥(クレータと称する現象は特に合金化溶融亜鉛めっき鋼板に生じやすい。クレータの発生が特に合金化溶融亜鉛めっき鋼板に顕著なのは、合金化溶融亜鉛めっきの上表面は結晶核発生のため凹凸が大きく、このためカチオン電着塗装時に「電位むら」を生じ、局所的にH₂を発生させるためである。

カチオン電着塗装時のクレータ発生を防止するものとして、特公昭58-15554号が開示されている。この発明は下層に亜鉛4.0重量%以下のFe-Zn層、上層にFeめっき層を施すこと

によって、カチオン電着塗装時のクレータを防止できることを開示している。しかし、純粋なFeめっきでは、表面に形成される酸化膜が安定なため、リン酸塩化成処理の初期反応が遅れるとともに結晶が粗くなる欠点がある。また、純Feめっきでは塗装時のリン酸塩化成処理性も悪くなるという問題もある。

<発明の目的>

したがって、本発明の目的は、合金化熔融亜鉛めっき鋼板のカチオン電着時のクレータ発生を防止し、かつ塗装下地被膜としてのリン酸塩被膜の核生成を促進し、緻密で均一で、かつリン酸鉄亜鉛 $[Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$: Phosphophyllite]の比率を高くすることができるカチオン電着塗装用合金化熔融亜鉛めっき鋼板を提供しようとするにある。

<発明の構成>

本発明は、合金化熔融亜鉛めっき鋼板の少なくとも一方の面に、P含有率が0.0003~1.5wt%のFe-Pめっき層を3g/m²以上施してなることである。

本発明の第1の態様における合金化熔融亜鉛めっき鋼板のFe-Pめっき中には0.0003~1.5wt%のPを含有させることを特徴とする。純粋なFeめっきでは表面に形成される酸化膜が安定なため、リン酸塩化成処理の初期反応が遅れるとともに結晶が粗くなる。

しかし、本願人は少量のPを含有させると初期反応が著しく促進され、初期結晶核数が多くなることを特願昭58-84585号に開示し、また結晶サイズが小さく、緻密でポロシティのない良質な化成被膜が得られることを特願昭59-33305号に開示している。

P含有率が0.0003wt%未満ではその効果が全く認められない。またP含有率が増加するとFe-Pめっきの陰極析出効率が次第に低下するので経済性に劣る。あまりにP含有率の高いFe-Pめっきは非晶質化する傾向にあり、リン酸塩処理時の反応性が低下する場合もあるのでP含有率は1.5wt%以下に制限されるが、好ましくは1.0wt

を特徴とするカチオン電着塗装用合金化熔融亜鉛めっき鋼板を提供するものである。

本発明はまた、表面粗度を $R_{max} \leq 7 \mu m$ に調整した合金化熔融亜鉛めっき鋼板の少なくとも一方の面に、P含有率が0.0003~1.5wt%のFe-Pめっき層を0.1g/m²以上施してなることを特徴とするカチオン電着塗装用合金化熔融亜鉛めっき鋼板を提供するものである。

以下本発明のカチオン電着塗装用合金化熔融亜鉛めっき鋼板について詳細に説明する。

合金化熔融亜鉛めっき鋼板は、自動車用高耐食性表面処理鋼板として他の表面処理鋼板に比較し、安定した性能をもっているが、近年自動車の塗装ラインがカチオン化されるにともなう、電着塗装時のクレータが発生しやすいことが問題となっている。本発明は、第1の態様によれば、合金化熔融亜鉛めっき鋼板の上にFe-Pめっきを、あるいは第2の態様によれば平滑化処理後にFe-Pめっきを施すことにより、この合金化熔融亜鉛めっき鋼板の弱点を解決しようとするもの

%以下、さらに好ましくは5wt%以下が良い。

本発明はこのFe-Pめっきを合金化熔融亜鉛めっき鋼板上に施すと、リン酸塩化成処理性を向上させるとともにカチオン電着時のクレータ防止に著しい効果があるとの知見に基くものである。

合金化熔融亜鉛めっき鋼板上に施すFe-Pめっきの量は0.1g/m²以上が必要である。0.1g/m²未満ではリン酸塩化成処理性は向上するが、クレータ防止には十分な効果が得られない。この理由としては合金化熔融亜鉛めっき鋼板の表面は凹凸が大きいので0.1g/m²未満では表面が完全に被覆できないことによる。合金化熔融亜鉛めっき鋼板のように表面の凹凸が大きい場合0.1g/m²以上で効果が認められるが、好ましくは1.0g/m²以上、さらに好ましくは3.0g/m²以上の付着量が必要となる。

特願昭58-84585号(特開昭59-211592号)では、3g/m²以上あるとリン酸塩化成処理に際してPhosphophylliteに転換で

きないFe-Pめっき量が多くなり、赤さび発生の原因になるとしているが、合金化熔融亜鉛めっき鋼板の場合表面の凹凸が大きいために、3 g/m²以上であっても下層のZn-Fe合金層が影響して赤さびの発生が抑制されるので、クレータ発生を防止する点から3.0 g/m²以上の付着量が望ましい。

特に自動車外面への適用を考えた場合、傷つき部での赤さび発生よりクレータ発生による外観不良、クレータ部からのスキップ発生などの点からクレータ発生を強力に防止するため3.0 g/m²以上が望ましい。このようにクレータ防止の点ではFe-Pめっき量の上限はないが経済性を考慮すると20 g/m²以下にするのが好ましい。

本発明の第2の態様は、合金化熔融亜鉛めっき鋼板の表面をFe-Pめっき以前に平滑にすることによって表面平滑化処理しない場合よりも薄目付のFe-Pめっきにおいても効果をより大きくするためのものである。表面を平滑にする方法は例えば合金化処理時による改善なども考えら

れるが、工業的にも実施が容易な方法は研磨することである。平滑化の程度は表面粗度R_{max}(μm)を用いて測定した。

研磨方法はスコッチブライト研磨、バフ研磨、ブラッシング等いかなるものでもよい。また研磨する時期は合金化処理直後またはFe-Pめっき直前いずれでも効果は同じである。この場合でもFe-Pめっき量が0.1 g/m²未満では効果が不十分であり、0.1 g/m²以上好ましくは1 g/m²以上のFe-Pめっき量が必要である。このように研磨することによって表面を平滑にし、Fe-Pめっきの付着量を減少できる点でその効果は大きい。

なお、Fe-Pめっきにおいて、Pの代わりにPと同族のAs、Sb、Biを入れても同様の効果を奏する。

<実施例>

常法に従い、合金化熔融亜鉛めっき鋼板に次の条件でFe-Pめっきを施した。

(1) Fe-Pめっき

(1-1) 浴組成

FeCl ₂	150 g/l
KCl	200 g/l
クエン酸	10 g/l
NaH ₂ PO ₂	0.001~10 g/l

(1-2) めっき条件

pH	3.0
浴温	50℃
電流密度	10~150 A/dm ²

浴中のNaH₂PO₂濃度と電流密度を変化させてP含有率とめっき量をコントロールした。

得られたFe-Pめっきを施した合金化熔融亜鉛めっき鋼板について、下記の条件でリン酸塩化成処理を施し、次いでカチオン電着時の耐クレータ性を評価した。

(1) リン酸塩化成処理

処理薬剤としては、ボンデライト3030（日本パーカライジング社製のディップタイプ）、ボンデライト3050（日本パーカライジング社製のスプレータイプ）を用い各処理液に合った標準条件で脱脂、水洗、表面調整後、リン酸塩化成処理を行い、水洗乾燥した。

(2) 耐クレータ性

カチオン電着塗料としてパワートップU-30（日本ペイント社製）とエスピア250（神東塗料社製）を用い、液調合後、1週間攪拌した後、極間距離4 cm、電着電圧を瞬時に印加して電着した。塗膜量は電気量でコントロールし一定として、耐クレータ性を評価した。

カチオン電着塗料としてパワートップU-30を使用した結果を表1に、エスピア250の結果を表2に示す。どちらもFe-Pめっき量が0.1 g/m²以上で効果が認められるが好ましくは1.0 g/m²以上、さらに好ましくは3.0 g/m²以上が望ましい。

また表3は平滑化処理として表面研磨を施した後Fe-Pめっきを施した材料の結果であるが、Fe-Pめっきの薄目付材でクレータ防止効果が著しい。このように表面研磨を施した材料はFe-Pめっきが 1.0 g/m^2 以上でクレータ防止効果が著しい。

表4は表面研磨した場合と研磨しない場合について表面粗度とクレータ数との関係を示した結果である。260V未満では電着つきまわり性が悪化し、付着むらが生ずる恐れがあるので試験電着電圧は260V以上とした。また、表面粗さが $R_{\text{max}} = 8\text{ }\mu\text{m}$ を越えるとめっき付着量を多くしないと付着むらが生ずるので、めっき付着量を最小に保つためには、 $R_{\text{max}} \leq 7\text{ }\mu\text{m}$ となるように表面研磨すると良いことがわかる。なお、表面粗度は触針法で測定し、測定器はTAYLOR-HOBSON社のTalysurf5-60型を使用した。

<発明の効果>

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、自動車用高耐食性表面処理鋼板として他の表面処理鋼板に比較

し、安定した性能をもっているが、近年自動車の塗装ラインがカチオン化されるにともなって、電着塗装時にクレータが発生しやすいことが問題となっている。本発明は合金化溶融亜鉛めっき鋼板上にFe-Pめっきを、あるいは平滑化処理後にFe-Pめっきを施すことにより、この合金化溶融亜鉛めっき鋼板の弱点を容易にカバーでき、産業上非常に有用である。

表 1 カチオン電着塗料パワートップV-30

化 成 処 理		ボンデライト3050 (スプレータイプ)								ボンデライト3030 (ディップタイプ)							
Fe-Pめっき量 (g/m^2) P含有量0.2%		0	0.05	0.1	1.0	3.0	10.0	20.0		0	0.05	0.1	1.0	3.0	10.0	20.0	
電 着 電 圧	200 (V)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	220	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	240	○	○	◎	◎	◎	◎	◎		○	○	◎	◎	◎	◎	◎	
	260	×	×	○	◎	◎	◎	◎		×	△	○	◎	◎	◎	◎	
	280	×	×	○	◎	◎	◎	◎		×	×	○	◎	◎	◎	◎	
	300	×	×	×	◎	◎	◎	◎		×	×	△	◎	◎	◎	◎	
	320	×	×	×	○	◎	◎	◎		×	×	×	○	◎	◎	◎	
	340	×	×	×	○	○	◎	◎		×	×	×	○	○	◎	◎	
	360	×	×	×	△	○	○	◎		×	×	×	○	○	◎	◎	

標 価 基 準

	クレーター数 (個/ cm^2)
◎	な し
○	1 ~ 5
△	6 ~ 20
×	21 以上

表 2 カチオン電着塗料エスピア250

化 成 処 理		ボンデライト3050 (スプレータイプ)							ボンデライト3030 (ディップタイプ)						
Fe-Pめっき量 (g/m ²) P含有量0.2%		0	0.05	0.1	1.0	3.0	10.0	20.0	0	0.05	0.1	1.0	3.0	10.0	20.0
電 着 電 圧	200 (V)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	220	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
	240	×	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
	260	×	×	○	◎	◎	◎	◎	×	△	○	◎	◎	◎	◎
	280	×	×	△	◎	◎	◎	◎	×	×	△	◎	◎	◎	◎
	300	×	×	×	◎	◎	◎	◎	×	×	×	◎	◎	◎	◎
	320	×	×	×	○	◎	◎	◎	×	×	×	○	◎	◎	◎
	340	×	×	×	△	○	◎	◎	×	×	×	○	○	◎	◎
	360	×	×	×	△	○	○	◎	×	×	×	△	○	◎	◎

標 価 基 準

	クレーター数 (個/cm ²)
◎	な し
○	1 ~ 5
△	6 ~ 20
×	21 以上

表 3 スコッチ研磨後Fe-Pめっきを施した材料 (電着塗料エスピア250)
(Rmax: 4 μm)

化 成 処 理		ボンデライト3050 (スプレータイプ)							ボンデライト3030 (ディップタイプ)						
Fe-Pめっき量 (g/m ²) P含有量0.2%		0	0.05	0.1	1.0	3.0	10.0	20.0	0	0.05	0.1	1.0	3.0	10.0	20.0
電 着 電 圧	200 (V)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	220	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	240	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
	260	×	×	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	◎	◎	◎	◎	◎
	280	×	×	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	◎	◎	◎	◎	◎
	300	×	×	○	◎	◎	◎	◎	×	×	◎	◎	◎	◎	◎
	320	×	×	○	◎	◎	◎	◎	×	×	○	◎	◎	◎	◎
	340	×	×	△	◎	◎	◎	◎	×	×	△	◎	◎	◎	◎
	360	×	×	×	◎	◎	◎	◎	×	×	×	◎	◎	◎	◎

標 価 基 準

	クレーター数 (個/cm ²)
◎	な し
○	1 ~ 5
△	6 ~ 20
×	21 以上

表 4

化 成 ・ 塗 料		ボ ン デ ラ イ ト 3 0 3 0 デ ィ ッ プ タ イ プ → カ チ オ ン 電 着 塗 料 エ ス ビ ア 2 5 0																			
電 着 電 圧		2 6 0 V										3 2 0 V									
表 面 粗 さ (R _{max}) μm		10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
F e P め き 量 (g/m ²) P 含 有 量 0.2%	10.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	5.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	3.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	1.0	△	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	0.1	×	△	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
	0.05	×	×	△	△	○	○	○	◎	◎	◎	×	×	×	×	△	○	○	○	◎	◎
	0	×	×	×	×	×	×	△	○	○	◎	×	×	×	×	×	×	×	×	△	○
		研 磨 な し					ス コ ッ チ プ ラ イ ト 研 磨					研 磨 な し					ス コ ッ チ プ ラ イ ト 研 磨				

標 価 基 準

	クレーター数 (個/cm ²)
◎	な し
○	1 ~ 5
△	6 ~ 20
×	20 以上